

# NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, MANUFACTURE THEREOF AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Publication number: JP2001068096

Publication date: 2001-03-16

Inventor: NAKAGIRI YASUSHI; SATO TOSHITADA; TAKESAWA HIDEJI; MATSUDA HIROMU

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- International: H01M4/02; H01M4/36; H01M4/40; H01M4/62; H01M10/40; H01M10/40; H01M4/02; H01M4/36; H01M4/40; H01M4/62; H01M10/36; H01M10/36; (IPC1-7): H01M4/02; H01M10/40

- European: H01M4/02B; H01M4/36; H01M4/40; H01M4/62C

Application number: JP19990244060 19990830

Priority number(s): JP19990244060 19990830

Also published as:

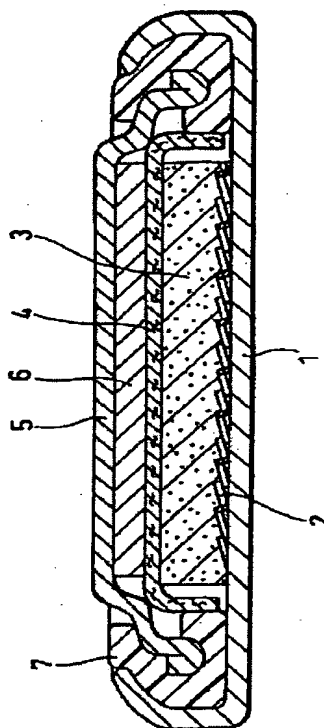
EP1081777 (A2)  
US6558841 (B1)  
EP1081777 (A3)  
EP1081777 (B1)  
CN1163992C (C)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2001068096

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a negative electrode material which hardly causes fining, even if expansion and contraction, in conjunction with storage and release of lithium are repeated by using composite particles prepared by covering the surfaces of Sn-containing active material particles, comprising a lithium storing phase and a lithium non-storing phase with a conductive material. **SOLUTION:** In negative electrode active material particles, a lithium-storing phase and a lithium non-storing phase are present at the same time, and the expansion and contraction of the entire active material are relaxed. The negative electrode active material is immersed in an organic solvent with a conductive high-polymer material dissolved and thereafter dried, and part or all of the surfaces of the negative electrode active material particles are covered with the conductive material. The lithium storing phase in the active material particles contains Sn and one or more kinds of other elements as constituent elements. The other element is selected from among a group 2 element, transition element, group I2 element, group I3 element and group I4 element, and the element and Sn form a solid solution or an intermetallic compound. The lithium non-storing phase may be any of elements which do not store lithium, a solid solution, or an intermetallic compound.

FIG. 1



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-68096

(P2001-68096A)

(43) 公開日 平成13年3月16日(2001.3.16)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-244060	(71) 出願人 000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日 平成11年8月30日(1999.8.30)	(72) 発明者 中桐 康司 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 (72) 発明者 佐藤 俊忠 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
	(74) 代理人 100072431 弁理士 石井 和郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極、その製造方法および非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極活物質の粒子表面の電子導電性を改善することにより、高容量、かつサイクルによる放電容量の低下の少ない非水電解質二次電池用負極を提供することを目的とする。

【解決手段】 構成元素としてS nを少なくとも含んでいるリチウムを吸蔵することができる相とリチウムを吸蔵しない相を含む粒子から構成されており、前記粒子の表面の一部または全面が導電性材料で被覆されている複合粒子を負極に用いる。導電性材料としては、導電性高分子、炭素質材料、金属材料のいずれかが用いられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成元素として少なくともSnを含むリチウムを吸蔵する相およびリチウムを吸蔵しない相からなる活物質粒子と前記活物質粒子の表面の一部または全面を被覆している導電性材料との複合粒子からなることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項2】 前記リチウムを吸蔵する相は、他の構成元素として周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、および14族元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含み、その元素がSnと固溶体または金属間化合物を形成している請求項1記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項3】 前記活物質粒子の全表面積の10%以上が前記導電性材料で被覆されている請求項1記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項4】 導電性材料が、導電性高分子、炭素質材料、及び金属材料の少なくとも一つである請求項1～3のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項5】 炭素質材料が繊維状炭素を含んでいる請求項4記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項6】 繊維状炭素は、(002)面の格子面間隔 $d_{002}$ が3.35～3.70Å、長さが1～20μm、直径が0.1～0.5μmの繊維状であり、炭素質中の繊維状炭素は、前記複合粒子の1～20重量%の範囲にある請求項4または5記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項7】 導電性高分子材料を溶解した有機溶媒中に負極活物質材料を浸漬した後、乾燥させることにより、活物質粒子の表面の一部または全面に導電性材料を被覆して前記複合粒子を作製する工程を有する請求項1～6のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項8】 負極活物質材料と導電性材料との混合物に、主に圧縮力および摩砕力よりなる機械的エネルギーを作用させて、活物質粒子の表面に導電性材料を圧延し、被覆するメカノケミカル反応により、活物質粒子の表面の一部または全面に導電性材料を被覆して前記複合粒子を作製する工程を有する請求項1～6に記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【請求項9】 リチウムイオンの可逆的な電気化学反応が可能な正極、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解質、および請求項1～6のいずれかに記載の負極を具備する非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高容量かつサイクルによる放電容量の低下が改善された非水電解質二次電池、特にその負極および製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、起電力が高く、高エネルギー密度

10

20

30

40

50

を有しているリチウムイオン二次電池は、移動体通信機器や携帯電子機器の発展とともに需要が大きく伸びている。この種のリチウム二次電池の負極材料として、リチウム金属を用いると、エネルギー密度は高いが、充電時に負極にデンドライトが析出し、充放電を繰り返すとデンドライトが成長しセパレータを突き破って正極側に達し、内部短絡を起こすおそれがあり、安全性に問題があった。また、析出したデンドライトは、比表面積が大きいため反応活性度が高く、その表面で電解液中の溶媒と反応して電子伝導性を欠いた固体電解質的な界面皮膜を形成する。そのため電池の内部抵抗が高くなったり、電子伝導のネットワークから孤立した粒子ができるようになったりし、これらが充放電効率を低下させる要因となっている。これらの理由で負極材料としてリチウム金属を用いたリチウム二次電池は、安全性、および短いサイクルに問題があった。現在、リチウム金属に替わる負極材料として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素質材料を使用した電池が実用化されている。通常、炭素質材料からなる負極では金属リチウムは析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。しかし、炭素質材料として黒鉛を用いた場合、その理論容量は372mAh/gであり、リチウム金属単体の理論容量の10分の1程度に過ぎず、容量の点で満足できる水準ではない。

【0003】 高容量化を可能にする負極活物質として、リチウムと化合物を形成する単体金属のSnが知られている。Snのリチウムを最も多く含む化合物の組成式は、 $Li_xSn_y$ であり、この範囲で金属リチウムは通常析出しないため、デンドライトによる内部短絡の問題はない。そして、この化合物と単体材料との間の電気化学容量は993mAh/gであり、黒鉛の理論容量よりも大きい。また、炭素質材料よりも高容量の化合物負極材料として、4B族元素およびP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が $CaF_2$ 型、ZnS型、または $AlLiSi$ 型のいずれかからなる負極材料などが提案されている（特開平9-63651号公報）。また、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な単体または化合物の活物質と炭素質材料とからなる複合粒子が負極材料として提案されている（特開平11-135120号公報）。

【0004】 しかしながら、上記のような炭素質材料よりも高容量でリチウムと化合物を形成するSnには、炭素質負極材料に比べて充放電サイクル特性が悪いという問題がある。すなわち、充電反応によるリチウム挿入で化合物の形成による材料の膨張と、放電反応でのリチウム脱離による材料の収縮のための活物質粒子の微細化である。つまり、このような充放電反応での体積差のある2つの相の変化を繰り返すことにより、材料に歪みが生じて亀裂が発生し、活物質粒子が微細化するのである。その微細化した活物質粒子間では、電子伝導性が失われて

電気化学的にも不活性となり、充放電容量が低下する。一方、上述のSnのような単体材料と異なり、4B族元素およびP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造がCaF<sub>2</sub>型、ZnS型、またはAlLiSi型のいずれかからなる負極材料などが、サイクル寿命特性の改善された負極材料として提案されている(特開平9-63651号公報)。この材料は、Li-Pb合金負極材料よりも充放電サイクル特性が改善され、黒鉛負極材料よりも高容量であるとされている。しかし、10~20サイクルまでの充放電サイクルで放電容量の減少が著しく、最も良好と思われるMg<sub>2</sub>Snにおいても約20サイクル後には初期容量の70%程度に減少している。これは、これらの材料における活物質粒子も若干膨張・収縮するため、充放電を行うと導電剤との接触状態を維持することが困難になり、活物質粒子と導電剤との接触性が低下する粒子が生じてくるものと思われる。

【0005】また、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な単体または化合物の活物質と炭素質材料とからなる複合粒子が負極材料として提案されている(特開平11-135120公報)。この活物質と炭素質材料との複合粒子は、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な単体または化合物の活物質を炭素質材料で被覆したものである。しかし、炭素質材料被覆表面に対して、内部の活物質は単体または化合物であり、いずれもリチウムイオンを吸蔵・脱離可能な材料であるから、粒子自体は上記で述べたような膨張・収縮が起こる。さらに、Sn原子を含む活物質材料の表面のみに炭素質材料を被覆することは難しく、膨張・収縮に対する活物質粒子の劣化を防ぐことは困難であると考えられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高容量のSn元素を含む活物質粒子を用い、電気化学的なリチウムの吸蔵・放出に伴う膨張・収縮を繰り返しても、微細化が起こりにくく、活物質粒子と導電剤との接触を維持し、充放電サイクル寿命特性を向上する非水電解質二次電池用負極負極材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明の非水電解質二次電池用負極は、構成元素として少なくともSnを含むリチウムを吸蔵する相およびリチウムを吸蔵しない相からなる活物質粒子と前記活物質粒子の表面の一部または全面を被覆している導電性材料との複合粒子からなることを特徴とする。前記のリチウムを吸蔵する相は、他の構成元素として周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、および14族元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含み、その元素がSnと固溶体または金属間化合物を形成していることが好ましい。

【0008】本発明の負極材料である前記複合粒子は、

活物質粒子で高容量化を図り、活物質粒子が電気化学的なリチウムの吸蔵・放出に伴い膨張・収縮を繰り返しても、その表面を被覆している導電性材料が活物質粒子との接触を維持し、サイクル特性の向上を図ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の非水電解質二次電池用負極材料は、前記のように、リチウム吸蔵相とリチウム非吸蔵相とからなる活物質粒子、およびその表面の一部または全面を被覆する導電性材料から構成された複合粒子である。活物質粒子は、リチウム吸蔵相とリチウム非吸蔵相が共存することで、活物質全体の膨張・収縮を緩和することができる。さらに、両者は単に接触しているのではなく、活物質粒子の表面に被覆された導電性材料により一層の膨張・収縮の緩和と活物質粒子間同士の電子伝導性ネットワークの維持を行うことができる。

【0010】本発明の非水電解質二次電池用負極の製造方法は、導電性高分子材料を溶解した有機溶媒中に負極活物質材料を浸漬した後、乾燥させることにより、負極活物質粒子の表面の一部または全面に導電性材料を被覆する工程を有する。また、本発明の非水電解質二次電池用負極の他の製造方法は、負極活物質材料と導電性材料との混合物に、主に圧縮力および摩砕力よりなる機械的エネルギーを作用させて、負極活物質粒子の表面に導電性材料を圧延し、被覆するというメカノケミカル反応により、活物質粒子の表面の一部または全面に導電性材料を被覆する工程を有する。本発明による非水電解質二次電池は、リチウムイオンの可逆的な電気化学反応が可能な正極、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水系電解質、および上記した負極を備える。

【0011】本発明に用いる活物質粒子におけるリチウム吸蔵相は、構成元素としてSnと少なくとも1種の他の元素を含み、少なくとも1種の他の元素は周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、および14族元素からなる群より選ばれる。そして、少なくとも他の1種の元素とSnは固溶体または金属間化合物を形成している。リチウム非吸蔵相は、リチウムを吸蔵しない単体、固溶体、または金属間化合物であれば何でもよい。このような2相以上から構成されている活物質粒子の平均粒径は0.01μm以上、50μm以下が好ましい。

【0012】本発明に用いられる導電性材料は、高い電気伝導性を有しているのは勿論のこと、活物質粒子の膨張を吸収し、活物質粒子が収縮しても接触を保つことができる機能を有することが重要である。特に、導電性高分子、炭素質材料、および金属材料が適している。例えば、導電性高分子材料として、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレン誘導体などの材料を用いることができる。また、炭素質材料としては、黒鉛質炭素として天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒

鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、非晶質炭素としてアセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンエスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類などがあげられる。この中でも、特に鱗片状の天然黒鉛または人造黒鉛、膨張黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラックが好ましい。黒鉛質炭素としては、広角X線回折により算出される炭素の(002)面の層間距離 $d_{002}$ が0.335nm以上0.339nm以下が電子導電性に優れており好ましい。用いる黒鉛質炭素粒子のメジアン径は、30 $\mu$ m以下が好ましく、20 $\mu$ m以下がより好ましい。また、後で述べるように繊維状炭素を含有させるのも好ましい。

【0013】金属材料としては、ニッケル、コバルト、銅、マンガン、鉄、白金、金、銀、パラジウム等の金属類などがあげられる。この中でも、特にニッケル、コバルト、銅が好ましい。金属材料粒子のメジアン径は、20 $\mu$ m以下が好ましく、10 $\mu$ m以下がより好ましい。さらにはメジアン径1 $\mu$ m以下の超微粉を用いてもよい。上記炭素質材料として、繊維状炭素を含有している炭素質材料を用いると、より大きな効果を得ることができる。その繊維状炭素としては、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、または気相成長炭素繊維等があるが、何れを用いてもよい。気相成長炭素繊維は、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維と比較して、高い黒鉛化性を有し、電子伝導性が良好であるため、特に気相成長炭素繊維が好ましい。気相成長炭素繊維は、気体とした炭化水素を高温で熱分解して炭素繊維を製造し、それを1000℃以上の温度で熱処理したものである。これらの導電性材料は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0014】本発明における活物質粒子表面が導電性材料で被覆されている割合は、活物質粒子の全表面積の10%以上であることが好ましい。全表面積の10%以上\*

導電剤	気相成長炭素繊維状炭素	アセチレンブラック	鱗片状人造黒鉛
※復元率	60~80%	20~30%	2~5%

※復元率=(加圧後の粉末の高さ/加圧前の粉末の高さ)×100%

【0017】Snを含む活物質粒子を繊維状炭素で被覆すると、上記のように、活物質粒子と繊維状炭素との接触点を多くすることができ、マクロ的な変位に対する復元力が大きい。Snを含む活物質粒子が電気化学的なリチウムの放出に伴い収縮するとき、活物質粒子と繊維状炭素とが接触状態を維持している頻度が従来に比べ非常に多く、活物質粒子と導電剤との接触が良好な状態で保たれる。その結果、電気化学的に孤立した活物質粒子は増加せず、実用上満足できるサイクル寿命特性を発揮できる。繊維状炭素は、X線回折測定による(002)面の格子面間隔 $d_{002}$ が0.335nm~0.370nmの範囲のものが良い。 $d_{002}$ が0.335nm未満の繊維状炭素は製造が困難であり、0.370nmを

\*を被覆することにより、導電性材料による被覆の効果が大きく得られるからである。また、導電性材料の被覆厚みは0.01 $\mu$ m以上から10 $\mu$ m以下が好ましい。

0.01 $\mu$ mより薄いと、電子導電性が低下し、10 $\mu$ mより厚いと、活物質へのリチウムイオン拡散性が低下するからである。また、本発明における導電性材料の量は、負極材料の複合粒子中5重量%以上80重量%以下の範囲であることが好ましい。5重量%未満の場合、活物質粒子の体積に対する導電材料の体積が少なすぎるため、活物質粒子間に十分な電子伝導性を与えられず、電池の内部抵抗が高くなったり、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになってしまう。80重量%を越えると、体積あたりの充放電容量が小さくなってしまふ。

【0015】ここで、炭素質材料中に含有させる繊維状炭素について説明する。繊維状炭素は、従来のアセチレンブラックや人造黒鉛と比較して、形状が柔軟性のある細い糸状であるため、活物質粒子との接触点を多くすることができる。特に、活物質粒子が球状に近い形状の場合、活物質粒子と従来の導電剤の炭素材料との接触は、炭素材料が例えば鱗片状であると点接触しかしない。しかし、繊維状炭素では球の周りに繊維が密着することで線接触することが可能で、活物質粒子と導電剤との接触点を多くすることができる。これは、走査型電子顕微鏡(SEM)等を用いた観察により確認が可能である。また、繊維状炭素は、アセチレンブラックや人造黒鉛と比較して、マクロ的な変位に対する復元力が大きい。一定の径を有した粉体加圧容器において、一定の圧力(1000kg/cm<sup>2</sup>)で加圧後、圧力を開放した時の戻り量を測定すると、表1に示すように、繊維状炭素はアセチレンブラックや鱗片状人造黒鉛に比べ、約2~40倍の復元率を有することが確認された。

【0016】

【表1】

導電剤	気相成長炭素繊維状炭素	アセチレンブラック	鱗片状人造黒鉛
※復元率	60~80%	20~30%	2~5%

※復元率=(加圧後の粉末の高さ/加圧前の粉末の高さ)×100%

越えると電子伝導性が低下するためである。また、形状としては長さが1 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下が良い。繊維状炭素の長さが1 $\mu$ m未満の場合、活物質粒子間の電気的な接合が良好でなくなる。また、20 $\mu$ mを越えると繊維状炭素同士が絡みあって凝集してしまう。さらに、繊維状炭素の直径は、0.1 $\mu$ m以上0.5 $\mu$ m以下が好ましい。繊維状炭素の直径が0.1 $\mu$ mより小さいと製造が困難であり、繊維状炭素の直径が0.5 $\mu$ mを越えると活物質粒子との接触部分が少なくなってしまうためである。上記した形状であると、凝集しにくく分散性が良好となる。炭素質中の繊維状炭素の含有率は、負極を構成する前記複合粒子の1重量%以上、20重量%以下であることが好ましい。1重量%未満の場合、繊維状炭

素の体積が少ないために本発明の効果が現れにくく、20重量%を越えると、体積あたりの充放電容量が小さくなってしまう。

【0018】本発明の負極材料を構成する活物質粒子は、高容量のSnを構成元素として含むことから充放電容量の高容量化に寄与することができる。また、同時にリチウムを吸蔵しない相が粒子内に存在しているので、粒子全体としての膨張・収縮を抑制することができる。さらに、活物質粒子の周囲の全面または一部を被覆している導電性材料は、活物質粒子の充放電時の膨張・収縮を吸収緩和することにより充放電サイクル特性の改善に寄与している。活物質粒子の表面の一部または全面を導電性材料で被覆することで、以下のような利点がある。通常、リチウムの吸蔵・放出時における負極活物質と集電体との間での電子の移動は、導電剤を混合することで行われる。しかし、導電剤を混合するのみでは負極活物質と導電剤とは粒子同士の接触となるため、十分な接触面積を得ることができない。そこで、本発明では、負極活物質と導電剤を単に混合するのではなく、活物質粒子の表面に導電性材料を被覆することにより、活物質粒子の露出部分を電子導電性の高い材料で覆い、活物質粒子の電子導電性が低い場合でも良好な電子伝導ネットワークを形成することができる。また、充放電の繰り返しにより粒子が微細化した場合にも、導電性材料の被覆により従来の単なる混合よりも良好な電子伝導ネットワークを形成していることから、充放電サイクル特性への影響を低減させることができる。導電性材料による活物質粒子表面の被覆割合は、活物質粒子の全表面積の50%以上が良い。この被覆割合は、電子式プローブによる精密分析(EPSMA)等により確認することが可能である。被覆割合が50%以上であると、隣接する粒子との間に、表面に固定された導電性材料部分の接触部が存在し、膨張緩和に対する効果が現れやすい。

【0019】本発明に用いられる負極材料の製造方法の一例を以下に述べる。まず、導電性材料を被覆する前の活物質粒子の製造方法について述べる。上記活物質粒子は、固溶体または金属間化合物からなる。その構成元素を所定の比率で混合したものを高温で溶融させ、その溶融物を乾式噴霧法、ロール急冷法、回転電極法などで急冷、凝固させて得る。その際、必要に応じて粉碎、分級などにより粒子径を調節する。また、必要に応じて、金属状態図におけるその粒子の構成元素比率での固相線温度よりも低い温度で熱処理することにより、好ましい固溶体または金属間化合物の組織を得ることができる。上記の方法は、溶融物の急冷凝固により、リチウムを吸蔵する相とリチウムを吸蔵しない相からなる活物質粒子を得るものである。その後の熱処理により、リチウム吸蔵相、リチウム非吸蔵相各々の相の均一性を高めることができる。熱処理をしない場合でも、そのような活物質粒子を得ることができる。また、急冷、凝固の方法は、上

記の方法に限られるものではない。

【0020】また、活物質粒子を得る製造方法として次のような方法もある。めっき法などを用いてリチウム吸蔵相のみからなる粉末の表面に、リチウム非吸蔵相の構成元素からなる層を付着させ、それを金属状態図におけるリチウム吸蔵相の固相線温度よりも低い温度で熱処理して得ることができる。他の方法としては、メカニカルアロイング法などによっても行うことができる。メカニカルアロイング法においては、熱処理をせずに2相共存の活物質粒子を得ることができる。また、付着の方法は上記の方法に限られるものではない。

【0021】次に、上記のような方法から得られた活物質粒子の表面に、導電性材料を被覆する方法について述べる。まず、導電性材料として高分子材料を用いる場合は、例えば、活物質粒子を、導電性高分子が溶解している有機溶媒に浸漬する。その後、乾燥、熱処理により有機溶媒を蒸発させて、粒子表面に導電性高分子のみを被覆する。また、その他の導電性材料の被覆方法としては、圧縮磨砕式微粉碎機を用い、活物質と導電性材料の間に主に圧縮力、磨砕力よりなる機械的エネルギーを作用させて、活物質表面に導電性材料を圧延し、被覆するメカノケミカル反応を用いた方法がある。その具体的な方法としては、ハイブリダイゼーション法、メカノフュージョン法、シートコンポーザ法、メカノミル法、ボールミル法などある。このメカノケミカル反応を用いた場合には、圧縮力、磨砕力よりなる機械的エネルギーが作用し、摩擦熱などによって一時的に極めて高いエネルギー状態になった活物質表面へ導電性材料を被覆させるため、活物質と導電性材料の結合を極めて強固にすることができる。その他の被覆方法として、CVD法による有機物の熱分解物被覆法やプラズマ法を用いた活物質表面への被覆層の形成法などによってもよい。さらに、その他の活物質粒子表面に導電性材料を被覆する方法として、結着剤を用いる方法、気相中に分散された粉体が互いに接触するときに生じる摩擦帯電を利用して表面吸着を行う方法等を用いても良い。

【0022】本発明の活物質粒子の活性相は、高容量のSnを構成元素として含み、充放電容量の高容量化に寄与している。不活性相は、充放電に寄与していないが、活性相の膨張・収縮の緩和および活性相の凝集防止に寄与し、さらに、粒子表面に固定された導電性材料は、不活性相を含む活物質粒子の膨張・収縮の緩和および粒子間の導電性ネットワークの切断防止に寄与している。本発明による非水電解質二次電池用負極は、上記の複合粒子に、さらに導電剤、結着剤等を加えた合剤層を集電体の表面に塗着して作製することができる。また、同様に、導電剤、結着剤等を含んだ合剤層を集電体の表面に塗着して作製された非水電解質二次電池用正極と組み合わせ、さらに、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている非水電解質と組み合わせることに

より非水電解質二次電池を作製することができる。

【0023】本発明の非水電解質二次電池に用いられる正極は、リチウムイオンを電気化学的かつ可逆的に挿入・放出できる正極材料に導電剤、結着剤等を含む合剤層を集電体の表面に塗着して作製することができる。本発明に用いられる正極材料には、リチウム含有または非含有の化合物を用いることができる。特に、リチウム含有遷移金属酸化物として、例えば、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{B}$ のうち少なくとも一種、 $x=0\sim 1$ 、 $2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2$ 、 $0\sim 2$ 、 $3$ ) があげられる。上記の  $x$  値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。また、遷移金属カルコゲン化合物、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、硫黄系有機化合物、シェブレル相化合物、活性炭、活性炭素繊維等の他の正極材料を用いることも可能である。また、複数の異なった正極材料を混合して用いることも可能である。正極活物質粒子の平均粒径は、特に限定はされないが、 $1\sim 30\ \mu\text{m}$  であることが好ましい。

【0024】上記非水電解質二次電池用電極に用いる導電剤は、本発明に用いる活物質粒子表面に固定するものではなく、負極および正極材料に混合する形態で使用するもので、電子導電性材料であれば何でもよい。電子導電性材料としては、例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類などを単独またはこれらの混合物として含ませることができる。そして、負極の場合には、銅、ニッケル等の金属粉末類およびポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料、正極の場合には、用いる正極材料の充放電電位において、化学変化を起こさないように、フッ化カーボン、アルミニウム等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料なども用いることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラックが特に好ましい。また、本発明の負極材料の複合粒子は、それ自身電子伝導性を有するため、導電剤を添加しなくても電池として機能させることは可能である。

【0025】上記非水電解質二次電池用電極に用いられる結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。本発明において好ましい結着剤は、

例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体または前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸共重合体または前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体または前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体または前記材料の ( $\text{Na}^+$ ) イオン架橋体を挙げることができ、これらの材料を単独または混合物として用いることができる。

【0026】上記非水電解質二次電池用負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケルあるいはチタンを処理させたものなどが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチングされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1\sim 500\ \mu\text{m}$  のものが用いられる。また、上記非水電解質二次電池用正極の集電体としては、用いる正極材料の充放電電位において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素、導電性樹脂などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボンあるいはチタンを処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1\sim 500\ \mu\text{m}$  のものが用いられる。

【0027】上記非水電解質二次電池用電極の電極合剤

には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤およびその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、電極合剤に対して0～30重量%が好ましい。本発明における負極板と正極板の構成は、少なくとも正極合剤面の対向面に負極合剤面が存在していることが好ましい。

【0028】上記非水電解質二次電池用の非水電解質は、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。なかでも環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと鎖状カーボネートおよび脂肪族カルボン酸エステルとの混合系が好ましい。

【0029】これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、イミド類等を挙げることができ、これらを使用する電解液等に単独または二種以上を組み合わせ使用することができるが、特に  $\text{LiPF}_6$  を含ませることがより好ましい。これら電解質を電池内に添

加する量は、特に限定されないが、正極材料や負極材料の量や電池のサイズによって必要量を用いることができる。支持電解質の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、0.2～2mol/lが好ましい。特に、0.5～1.5mol/lとすることがより好ましい。また、電解液の他に次のような固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、リチウムの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4 - (1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などのポリマー材料が有効である。

【0030】また、ポリマー材料に、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される有機電解液を吸収保持させたものを正極合剤、負極合剤に含ませ、さらに有機電解液を吸収保持するポリマーからなる多孔性のセパレータを正極、負極と一体化した電池を構成することも可能である。このポリマー材料としては、有機電解液を吸収保持できるものであればよいが、特にフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。さらに、放電容量や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加することも有効である。例えば、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ピリジン、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、クラウンエーテル類、第四級アンモニウム塩、エチレングリコールジアルキルエーテル等を挙げることができる。

【0031】本発明に用いられるセパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独または組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布または織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極シートより脱離した正・負極材料、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、0.01～1 $\mu\text{m}$ であるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、10～300 $\mu\text{m}$ が用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には30～80%であることが望ましい。



【0032】電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型、電気自動車等に用いる大型のものなどいずれにも適用できる。また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いることができるが、特にこれらに限定されるわけではない。

#### 【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0034】《実施例1》表2に、本実施例で用いた負\*

負極材料	Li吸蔵相	Li非吸蔵相	仕込み比率/原子%
材料A	Mg <sub>2</sub> Sn	Mg	Sn:Mg=25:75
材料B	CoSn <sub>2</sub>	Co	Sn:Co=40:60
材料C	NiSn <sub>2</sub>	Ni	Sn:Ni=40:60

【0036】本実施例で用いた活物質粒子を構成する元素は、Sn元素に対して、2族元素としてMg、遷移元素としてCoおよびNiを用いたが、これ以外の12族元素、13族元素、14族元素を含む各族の元素を用いても同様な効果が得られた。また、活物質粒子構成元素の仕込み比率については、特に限定されるものではなく、相が2相以上になり、1相が主にSnを主体とした相で、別の相がリチウムを吸蔵しない相で構成される状態になればよく、仕込み組成を特に限定するものではない。さらに、リチウム吸蔵相は、表2に示したSnの金属間化合物のみからだけではなく、Sn以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P等の元素が微量存在している場合も含まれる。リチウム非吸蔵相は、表2に示した単体のみからなるだけではなく、それぞれの各固溶体、金属間化合物を構成している元素やそれ以外の元素、例えば、O、C、N、S、Ca、Mg、Al、Fe、W、V、Ti、Cu、Cr、Co、P等の元素が微量存在している場合も含まれる。

【0037】次に、活物質粒子表面への導電性材料の被覆について、説明する。導電性材料に高分子を用いる場合には、導電性高分子の有機溶媒溶液に材料A～材料Cを浸漬する方法を採った。ポリアニリン（日東電工製）のN-メチル-2-ピロリドン溶液中に各粒子を浸漬した後に加熱乾燥し、活物質粒子表面に固定した。その他の導電性材料を用いる場合には、圧縮磨砕式微粉砕機を用いた手法であるメカノフュージョン法を用いた。出発原料の量としては、例えば、活物質材料を180g、導電性材料を20gとした。粉砕機の回転速度は1800rpm、処理時間は20分間とした。高速回転により発生する遠心力のために、活物質材料の表面に導電性材料が押しつけられる。そして、このときに圧縮力、磨砕力が生じ、導電性材料を負極活物質に圧延、被覆することができる。以上のような手法で、活物質粒子の表面上

\* 極材料（材料A～C）のリチウム吸蔵相とリチウム非吸蔵相および仕込み時の元素比率を示す。所定の元素比率で準備した負極材料を構成する各元素の粉体またはブロックを、溶解槽に投入し熔融させた。その熔融物をロール急冷法で急冷凝固させ、凝固物を得た。この凝固物をボールミルで粉砕し、篩で分級することにより45μm以下の粒子とした材料A～Cを得た。これらの活物質材料は、断面を電子顕微鏡で観察することにより、表2で示したリチウム吸蔵相とリチウム非吸蔵相を含んでいることが確認された。

#### 【0035】

【表2】

に次に示す導電性材料を被覆した。天然黒鉛（関西熱化学（株）製、NG-7）、人造黒鉛（ティムカル（株）社製、KS6）、アセチレンブラック（電気化学工業製）、ケッチェンブラック（ライオン製）、ニッケル超微粉末（真空冶金製）、コバルト粉末（真空冶金製）、銅粉末（高純度化学製）を用いた。また、繊維状炭素としては、 $d_{max}$ が0.340nm程度、長さが10μm程度、直径が0.25μm程度のものを人造黒鉛と1対1の重量比で混合したものをそれぞれ用いた。そして、得られた複合粒子では、活物質粒子の表面に導電性材料が固定されていることがSEMで確認された。

【0038】次に、負極材料の性能評価法について説明する。図1は2320サイズ（直径2.3mm、総高2.0mm）のコイン型試験セルを示す。この試験セルを用いて負極材料の充放電容量等の電気化学的特性を測定した。図1において、1はステンレス鋼板製のケースを表す。ケース1の内底面にはステンレス鋼製のエキスパンドメタルからなる集電体2が溶接されており、この集電体上に負極材料からなる試験極3が一体に成形されている。試験極3上には微孔性ポリプロピレン膜からなるセパレータ4がのせられている。ステンレス鋼板製のカバー5の内面には金属リチウム極6が圧着されている。これらのケース1およびカバー5内に有機電解液を注液した後、両者を間にポリプロピレン製ガスケット7を介して組み合わせ、ケースの開口端を締め付けて密閉して試験セルを組み立てた。

【0039】本実施例では、試験極3は、表2における材料A～材料Cに、上記のようにメカノフュージョン法により導電性材料を被覆して作製した複合粒子を用いて構成した。すなわち、前記の複合粒子に、導電剤としての人造黒鉛および結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを所定量混合した合剤を集電体2上に一体成形した。ケース1内に成形された試験極3を80℃で十分に減圧乾燥したのち、試験セルを組み立てた。また、比較例とし

て、表2における材料A～材料Cに、前記の人造黒鉛およびポリフッ化ビニリデンを所定量混合した合剤から試験極を成形した。負極合剤の混合比は、実施例では、活物質材料、その表面に被覆した導電性材料、導電剤、結着剤の重量比が85:5:5:5になるように調製し、比較例では、活物質材料、導電剤、結着剤の重量比が85:10:5になるように調製した。有機電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に溶質の六フッ化リン酸リチウムを1mol/l溶解させたものを用いた。試験セルの充放電

\*は、充電および放電とも電流密度0.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流で、まず0Vになるまで充電した後、3Vになるまで放電した。この条件で20℃の恒温槽内で充放電を300サイクル繰り返し、初期の放電容量に対する300サイクル目の放電容量の比を容量維持率として算出した。ここでの充放電とは実電池の充放電反応に合わせた。つまり、負極へのリチウム吸蔵反応を充電、リチウム放出反応を放電とした。その結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

負極材料	導電性材料	(実施例) 容量維持率 (%)	(比較例) 容量維持率 (%)
材料A	ポリアニリン	87	61
材料A	天然黒鉛	82	
材料A	人造黒鉛	86	
材料A	アセチレンブラック	83	
材料A	ケッチェンブラック	80	
材料A	繊維状炭素+人造黒鉛	89	
材料A	ニッケル	75	
材料A	コバルト	73	60
材料A	銅	76	
材料B	ポリアニリン	84	
材料B	天然黒鉛	79	
材料B	人造黒鉛	85	
材料B	アセチレンブラック	82	
材料B	ケッチェンブラック	78	
材料B	繊維状炭素+人造黒鉛	86	
材料B	ニッケル	72	64
材料B	コバルト	72	
材料B	銅	74	
材料C	ポリアニリン	86	
材料C	天然黒鉛	84	
材料C	人造黒鉛	87	
材料C	アセチレンブラック	84	
材料C	ケッチェンブラック	82	
材料C	繊維状炭素+人造黒鉛	88	
材料C	ニッケル	76	
材料C	コバルト	76	
材料C	銅	77	

【0041】表3より、負極活物質粒子表面を導電性材料で被覆し、さらに導電剤として人造黒鉛を混合した負極を用いることにより、導電性材料で被覆しないで人造黒鉛を混合するのみのものに比べ容量維持率が高く、サイクル特性が良好となっていることがわかる。リチウム吸蔵相と非吸蔵相から構成されているために多少軽減されている活物質材料の膨張・収縮が、導電性材料を被覆することでさらに緩和されたこと、および、接触面積の増大により電子の移動がスムーズになっていることによりサイクル特性が向上したことがよく表れていることがわかる。

【0042】《実施例2》材料Aを用い、人造黒鉛の被覆割合の異なる複合粒子を含む負極を作製し、容量維持率を検討した。負極合剤は、人造黒鉛で被覆した材料A、導電剤、結着剤の重量比が90:5:5となるように調製した。また、材料Aと人造黒鉛の重量比は、被覆割合に応じて変更し、人造黒鉛で被覆した材料Aが合剤全体の90重量%となるようにした。結果を図2に示

す。図2より、材料Aの表面積の10%以上を導電性材料である人造黒鉛で被覆することによりサイクル特性の改善が図られていることが明らかである。このことより、被覆割合が10%未満の場合は、負極活物質表面に固定されている導電性材料同士の接触が良好ではなく、最適な電子伝導ネットワークが得られず、これが充放電効率を低下させる要因となっていると考えられる。他の活物質材料および他の導電性材料を用いた場合にも同様な結果をみることができた。

【0043】《実施例3》本実施例では、繊維状炭素のd<sub>002</sub>値の変化が、放電容量とサイクル寿命特性に及ぼす影響について検討した。負極合剤は、負極活物質粒子85重量%に対し、これを被覆する繊維状炭素を5重量%、混合する人造黒鉛および結着剤としてのポリフッ化ビニリデンをそれぞれ5重量%とした。繊維状炭素として、長さが10μm程度、直径が0.25μm程度のものを使用した。

【0044】

【表4】

負極材料	$d_{002}$ (Å)	放電容量 (mAh/cm <sup>2</sup> )		容量維持率 (%)
		初期サイクル	300 サイクル	
材料A	3.35	860	807	94
材料A	3.5	851	802	94
材料A	3.7	844	784	93
材料A	3.9	426	169	40

【0045】表4より、 $d_{002}$  値が3.70Åを越えると、繊維状炭素の電子伝導性が低下するため、活物質粒子間に十分な電子伝導性を与えられず、電子伝導のネットワークから孤立した粒子が存在するようになり、繊維状炭素の長さ、直径ともにどのような大きさのものを用いても、初期放電容量は少なくなり、サイクル寿命もかなり悪くなった。よって、 $d_{002}$  値として3.35Å以上3.70Å \*

\* 以下の繊維状炭素を用いることが好ましいとわかった。

【0046】《実施例4》繊維状炭素の長さや直径が、放電容量とサイクル寿命特性に及ぼす影響について検討した。用いる繊維状炭素の  $d_{002}$  値は3.40Å程度とした。結果を表5に示す。

【0047】

【表5】

負極材料	直径 (μm)	長さ (μm)	放電容量 (mAh/cm <sup>2</sup> )		容量維持率 (%)
			初期サイクル	300 サイクル	
材料B	0.1	0.1	412	169	41
材料B	0.5		405	162	40
材料B	1		392	153	39
材料B	0.1	1	862	808	94
材料B	0.5		859	806	94
材料B	1		483	390	81
材料B	0.1	20	852	799	94
材料B	0.5		850	792	93
材料B	1		464	376	81
材料B	0.1	30	379	151	40
材料B	0.5		374	135	36
材料B	1		363	113	31

【0048】表5より、繊維状炭素の長さが1μm未満と短い場合、初期サイクルの放電容量は小さくなり、サイクル寿命も悪くなった。これは、活物質粒子間の電気的な接合が良好でなく、すべての粒子に電気化学反応を付与するための電子伝導ネットワークを構築することができず、電気化学反応に関与できない活物質粒子ができるためと考えられる。また、繊維状炭素の長さが20μmを越えると、やはり、初期サイクルの放電容量は小さくなり、サイクル寿命も悪くなった。これは、繊維状炭素同士が絡みあって凝集するため、活物質粒子に対する繊維状炭素の分散性が良好ではなく、活物質粒子と繊維状炭素との接触点が少なくなるため、電気化学反応に関与できない活物質粒子ができたためと考えられる。また、繊維状炭素の直径が0.5μmを越えると、初期放電容量、サイクル寿命ともに若干小さくなった。これは、細い糸状の繊維状炭素の割合が減少し、長さ方向を含む面より直径方向を含む面の方が活物質粒子と接触し\*

※ やすくなるが、直径方向を含む面は柔軟性があまりなく平面に近い状態なため、本発明の接触点を多くする効果が表れにくいと考えられる。

【0049】《実施例5》繊維状炭素を含む炭素質中の繊維状炭素の割合が、放電容量とサイクル寿命特性に及ぼす影響について検討した。繊維状炭素として、 $d_{002}$  値が0.340nm程度、長さが10μm程度、直径が0.25μm程度のものを使用した。負極合剤は、負極活物質粒子45重量部に対し、繊維状炭素を含む炭素質材料50重量部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5重量部とを混合した構成となっている。そして、炭素質材料50重量部の一部を活物質粒子を被覆して複合粒子を構成する導電性材料として利用した。複合粒子中の繊維状炭素の含有率と放電容量および容量維持率との関係を表6に示す。

【0050】

【表6】

負極材料	繊維状炭素の含有率 (%)	放電容量 (mAh/cm <sup>2</sup> )		容量維持率 (%)
		初期サイクル	300 サイクル	
材料C	0.1	670	587	88
材料C	1	667	614	92
材料C	10	627	594	95
材料C	20	572	549	96
材料C	50	483	433	90

【0051】表6より、炭素質中の繊維状炭素の割合が、負極材料の複合粒子に対して1重量%以上、20重

量%以下の範囲では、材料Cの活物質粒子についてサイクル寿命がいずれも92%以上を示し、サイクル寿命特

性が良好となった。これは、繊維状炭素の割合が負極材料の複合粒子に対して1重量%未満の場合は、繊維状炭素による接触点の増大と大きな復元力を活用する本発明の効果が現れにくく、50重量%以上の場合は、充放電容量の低下が起こっており、繊維状炭素同士の凝集も起こっているのではないと思われる。

【0052】なお、上記の実施例ではコイン型電池を用いて試験したが、円筒型電池やポリマー電解質を用いた積層型電池を用いた試験においても同様の結果が得られた。

【0053】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、活物質粒子が電気化学的なリチウムの吸蔵・放出に伴い膨張・収縮を繰り返しても、活物質粒子と導電剤との接触を維持し、充放電サイクル寿命特性が改善される。その結果、従来の炭素材料を負極材料としたものよりも高容量で、\*

\* かつサイクル特性、高率充放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

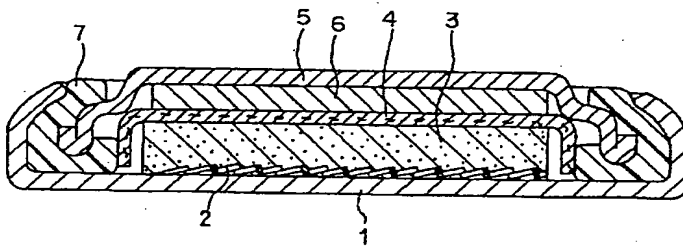
【図1】本発明の実施例に用いた負極評価用試験セルの縦断面図である。

【図2】実施例における負極活物質粒子の表面に対する導電性材料の被覆割合と容量維持率の関係を表すグラフである。

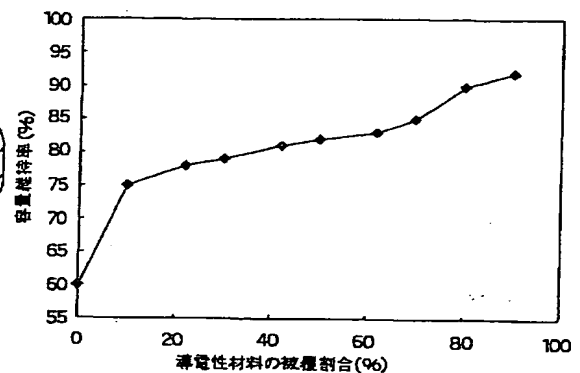
【符号の説明】

- 10 1 電池ケース  
2 集電体  
3 試験極  
4 セパレータ  
5 カバー  
6 金属リチウム極  
7 ガスケット

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 武澤 秀治  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 松田 宏夢  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H014 AA02 BB05 BB06 CC01 EE05  
HH01 HH06  
5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05  
AL07 AM03 AM04 AM05 AM07  
CJ03 CJ11 CJ21 DJ08 EJ01  
HJ01 HJ04 HJ07

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第1区分  
 【発行日】平成18年4月20日(2006.4.20)

【公開番号】特開2001-68096(P2001-68096A)  
 【公開日】平成13年3月16日(2001.3.16)  
 【出願番号】特願平11-244060  
 【国際特許分類】

H 0 1 M 4/02 (2006.01)

H 0 1 M 10/40 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 4/02 D

H 0 1 M 10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成18年3月8日(2006.3.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】非水電解質二次電池用負極、および非水電解質二次電池

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 構成元素として少なくともS nを含むリチウムを吸蔵する相およびリチウムを吸蔵しない相からなる活物質粒子と前記活物質粒子の表面の一部または全面を被覆している導電性材料との複合粒子からなり、

前記活物質粒子の全表面積の10%以上が前記導電性材料で被覆されており、

前記導電性材料が、繊維状炭素からなる炭素質材料であり、

前記繊維状炭素は、(002)面の格子面間隔 $d_{002}$ が3.35~3.70Å、長さが1~20μm、直径が0.1~0.5μmの繊維状であり、炭素質中の繊維状炭素は、前記複合粒子の1~20重量%の範囲にあることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項2】 前記リチウムを吸蔵する相は、他の構成元素として周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、および14族元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含み、その元素がS nと固溶体または金属間化合物を形成している請求項1記載の非水電解質二次電池用負極。

【請求項3】 リチウムイオンの可逆的な電気化学反応が可能な正極、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解質、および請求項1または2に記載の負極を具備する非水電解質二次電池。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために本発明の非水電解質二次電池用負極は、構成元素として少なくともSnを含むリチウムを吸蔵する相およびリチウムを吸蔵しない相からなる活物質粒子と前記活物質粒子の表面の一部または全面を被覆している導電性材料との複合粒子からなり、

前記活物質粒子の全表面積の10%以上が前記導電性材料で被覆されており、

前記導電性材料が、繊維状炭素からなる炭素質材料であり、

前記繊維状炭素は、(002)面の格子面間隔 $d_{002}$ が3.35～3.70 Å、長さが1～20 μm、直径が0.1～0.5 μmの繊維状であり、炭素質中の繊維状炭素は、前記複合粒子の1～20重量%の範囲にあることを特徴とする。

前記のリチウムを吸蔵する相は、他の構成元素として周期表の2族元素、遷移元素、12族元素、13族元素、および14族元素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含み、その元素がSnと固溶体または金属間化合物を形成していることが好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本発明による非水電解質二次電池は、リチウムイオンの可逆的な電気化学反応が可能な正極、リチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水系電解質、および上記した負極を備える。